

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-143074

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
H01L 21/027
// C07C 69/76

(21)Application number : 09-257122

(71)Applicant : UNIV BIRMINGHAM
KANAYAMA TOSHIHIKO
TADA TETSUYA
AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing :

22.09.1997

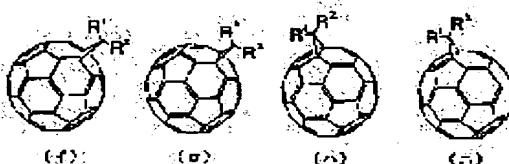
(72)Inventor : KANAYAMA TOSHIHIKO
TADA TETSUYA
RICHARD EDWARD PALMER
ALEXANDER PHILIP GRAHAM
ROBINSON

(54) ELECTRON BEAM RESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electron beam resist responsive to electron beams, superior in dry etching resistance, resolution and sensitivity, capable of forming a thin film by the spin coating method on a substrate and high in aptitude to micro-fabrication in a nanometer order by using a metanofullerene obtained by chemical modification of fullerene for the electron beam resist.

SOLUTION: The metanofullerene obtained by chemically modifying the fullerene, preferably, the one having an organic group containing an oxygen atom on the side chain is used for the electron beam resist. The metanofullerene is prepared by cross-linking a carbon atom with the network of 6-membered and 5-membered carbon atom rings for forming the fullerene represented by the formula and adding the side chains R₁ and R₂ to this carbon atom. In the formula, each of R₁ and R₂ is, independently, an organic group and each may combine with each other to form a ring and with the other carbon atom of the fullerene.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3032833

[Date of registration]

18.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-143074

(43)公開日 平成11年(1999)5月28日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/038
H 0 1 L 21/027
// C 0 7 C 69/76

識別記号
5 0 5

F I
G 0 3 F 7/038
C 0 7 C 69/76
H 0 1 L 21/30

5 0 5
A
5 0 2 R
5 4 1 P

審査請求 有 請求項の数4 O.L (全17頁)

(21)出願番号 特願平9-257122

(22)出願日 平成9年(1997)9月22日

(71)出願人 597134902
ザ ユニバーシティ オブ バーミンガム
The University of B
irmingham
イギリス、バーミンガム ピー15 2ディ
ーティー、エッジバストン(番地なし)
(71)出願人 597134913
金山 敏彦
茨城県土浦市西根西1丁目6-22
(71)出願人 597134924
多田 哲也
茨城県つくば市松代4-26-410-103
(74)上記3名の代理人 弁理士 阿形 明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子線レジスト

(57)【要約】

【課題】 電子線感応性を有し、耐ドライエッチング性、解像度、感度に優れる上、基板上にスピンドルコート法により薄膜の形成が可能であって、ナノメーター・オーダーの微細加工に好適に用いられる電子線レジストを提供する。

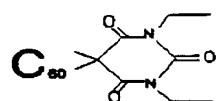
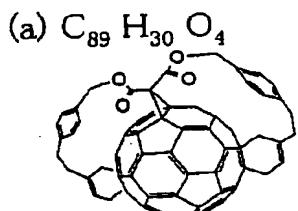
【解決手段】 フラーレンを化学修飾して得られるメタノフラーレン、好ましくは酸素原子を含む有機基を側鎖に有するメタノフラーレンから成る電子線レジストとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレンを化学修飾して得られるメタノフラーレンから成る電子線レジスト。

【請求項2】 メタノフラーレンが酸素原子を含む有機基を側鎖に有するものである請求項1記載の電子線レジスト。

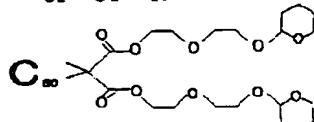
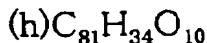
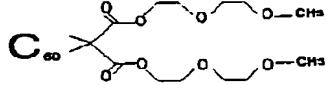
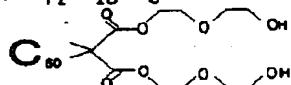
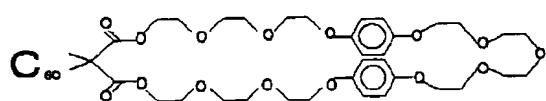
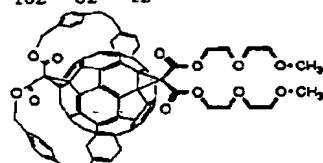
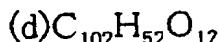
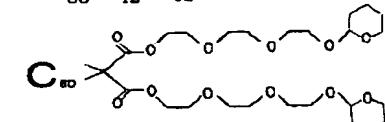
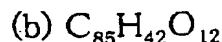
*



* 【請求項3】 メタノフラーレンが C_60 フラーレンを化学修飾したものである請求項1又は2記載の電子線レジスト。

【請求項4】 メタノフラーレンが、構造式

【化1】



で表わされるフラーレン誘導体(a)～(h)の中から選ばれるものである請求項1又は2記載の電子線レジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な電子線レジスト、さらに詳しくは、電子線を用いたリソグラフィー法を使用され、耐ドライエッチング性、解像度、感度に

優れる上、基板上にスピンドルコート法による薄膜の形成が可能であって、ナノメーター・オーダーの微細加工に好適な電子線レジストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体素子などの製造プロセスにおいては、ホトレジストを用いたリソグラフィー法による微細加工がなされている。これは、シリコンウェーハなどの基板上にホトレジストの薄

膜を形成し、これに活性光線を照射して画像形成処理したのち、現像処理して得られたレジストパターンをマスクとして、基板をエッチングする方法である。

【0003】近年、半導体素子の高集積化が急速に高まり、高い精度の微細加工が要求されるようになってきた。それに伴い、照射用に用いられる活性光線も電子線、エキシマレーザー光、X線などが使用され始めている。

【0004】電子線に感応する電子線レジストとしては、従来メタクリル系、ポリスチレン系あるいはノボラック系などの有機高分子電子線レジストが使用されている。しかしながら、例えばポリスチレン系ネガ型有機高分子電子線レジストにおいては、電子線照射により、レジストに用いられている有機高分子化合物の架橋・重合が起こり、照射部分が現像液に不溶化するという原理によってパターンが形成されるため、この高分子化合物の分子サイズより小さいパターンの形成は不可能である。また電子線の照射により、レジストに用いられているノボラック樹脂のアルカリ溶液に対する溶解度の変化を利用するノボラック系のレジストにおいても、該樹脂の現像液への溶解が分子単位で起こるために、この場合も、上記と同様に使用する高分子化合物の分子サイズより小さいパターンの形成は不可能である。このような高分子化合物の分子サイズは、通常数ナノメーター以上であるため、解像度も数10ナノメーター以上になるのを免れない。また、最近広く使われるようになってきた化学増幅型有機レジストにおいても、感光機構に反応種の拡散を利用しているため、10ナノメーター・オーダーの解像度は達成されておらず、ナノメーター・オーダーの微細加工においては高解像度のレジストの開発が望まれていた。

【0005】一方、電子線による主鎖切断を利用するメタクリル系ポジ型有機レジストにおいては、解像度は必ずしも分子サイズで規定されず、10nm程度の解像度が実現されているものの、耐ドライエッキング性が劣るため、パターン描画をしたレジストをそのままマスクとして用いることができず、その結果解像度が不十分となるという欠点があった。

【0006】このような欠点を改善するためには、分子サイズがナノメーター・オーダーの物質であって、電子線感応性を有し、かつ耐ドライエッキング性に優れるものを電子線レジストとして用いることが考えられる。このような物質としては、例えば分子サイズが1nm以下のC₆₀フラーレンが知られている。このC₆₀フラーレンは電子線が照射されると有機溶剤に不溶になるため、高

解像度電子線レジストとして用いることができる。しかしながら、このものは、感度が10⁻²C/cm²程度と低く、描画に時間がかかる上、その溶液は一般に粘度が低く、スピンドロート法などの塗布により、基板上に良質なレジスト膜を形成することが困難なため、真空蒸着のような煩雑な手段を用いなければならないという欠点を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、電子線感応性を有し、耐ドライエッキング性、解像度、感度に優れる上、基板上にスピンドロート法により薄膜を形成しうる、ナノメーター・オーダーの微細加工に好適な電子線レジストを提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電子線レジストについて鋭意研究を重ねた結果、フラーレンを化学修飾して得られるメタノフラーレン、特に酸素原子を含む有機基を側鎖に有するメタノフラーレンは、一般に、分子サイズが1nm程度以下であって、有機溶剤に可溶であるが、これに電子線を照射すると有機溶剤に不溶になるので、この性質を利用することにより、高い解像力を有する電子線レジストが得られること、そして、このレジストは耐ドライエッキング性、感度に優れ、かつ基板上にスピンドロート法による薄膜の形成が可能であり、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

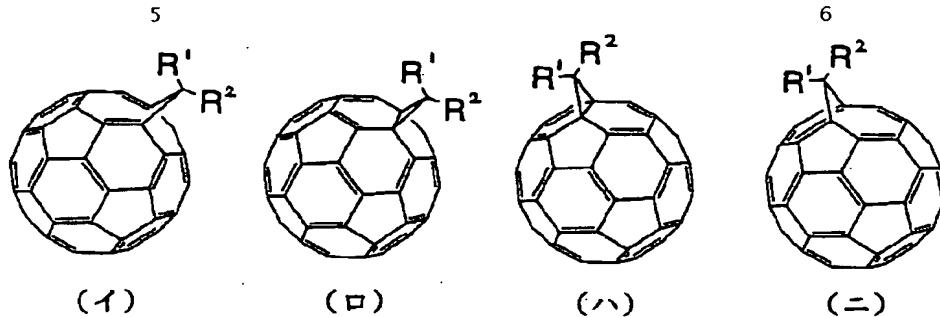
【0009】すなわち、本発明は、フラーレンを化学修飾して得られるメタノフラーレンから成る電子線レジスト、好ましくは酸素原子を含む有機基を側鎖に有するメタノフラーレンから成る電子線レジストを提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の電子線レジストに用いられるメタノフラーレンは、フラーレンを化学修飾することにより得られる。上記フラーレンは、炭素原子からなる球殻状の分子構造をもつ物質で、C₆₀、C₇₀などが知られており、有機溶剤に可溶なものが多く存在する。その分子サイズは1nm以下のものが多いため、これを電子線レジストとして用いれば、高解像度を有する電子線レジストとなる。

【0011】メタノフラーレンは、下記の構造式

【化2】



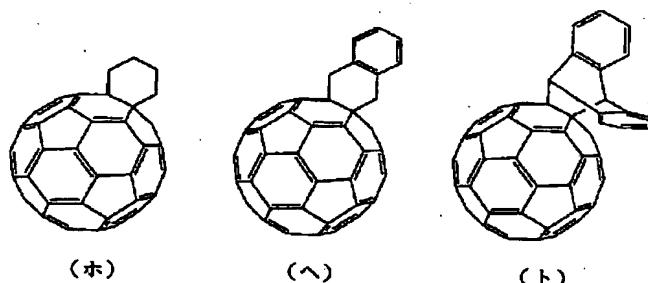
(式中のR¹及びR²は有機基であり、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよいし、フラーーゲンの他の炭素原子と結合していてもよい)で示されるように、フラーーゲンを構成する炭素原子の6員環と5員環のネットワークに炭素原子を架橋させ、その炭素原子に側鎖(R¹、R²)を付加した構造を有するものである。このメタノフラーーゲンは、上記構造式で示されるように理論上(イ)～(ニ)の4つの異性体があり、すでに(イ)と(ニ)の構造のものが確認されている。本発明においては、これらの異性体を分離することなく用いることができる、その割合については特に制限はない。なお、上記構造式においては、フラーーゲンの炭素原子による架橋が1か所の場合について記しているが、この架橋は複*

20 *数か所あってもよい。また、上記構造式は、1例としてフラーーゲンがC₆₀である場合を示しているが、他のフラーーゲンの場合も同様である。

【0012】このメタノフラーーゲンは、例えばトルエン溶液中でフラーーゲンにジアゾメタンを反応させるなど、公知の様々な方法によって容易に製造することができる。また、メタノフラーーゲンは、一般に安定であって250°C以下で分解が生じることがない上、有機溶剤に溶解しやすく、溶解度はフラーーゲンよりも大きい。フラーーゲンをメタノフラーーゲン化することにより、フラーーゲンの球殻が顕著に歪み、電子線に対する感度が向上する。

これは、例えば構造式

【化3】

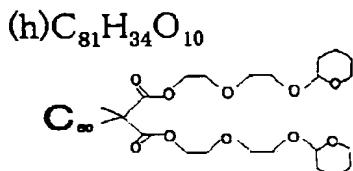
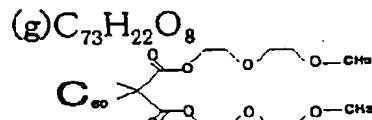
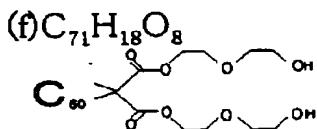
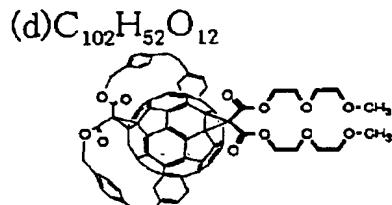
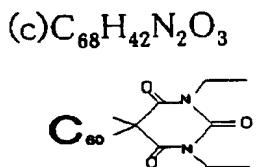
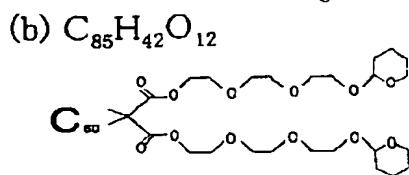
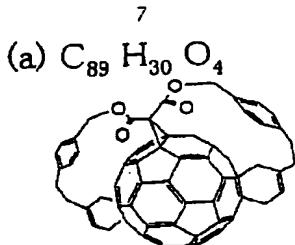


で示される(ホ)、(ヘ)、(ト)のようなディールス・アルダー付加体など、他のフラーーゲン誘導体にはない特性である。また、このメタノフラーーゲンにおいて、側鎖の有機基に酸素原子を導入すると、一般に電荷の偏りが増し、感度が向上するので、本発明においては、酸素原子を含む有機基を側鎖に有するメタノフラーーゲンが電子線レジストとして特に好適である。酸素原子は、炭素

40 原子を置換して、側鎖を形成するという特徴もある。また、フラーーゲンの中でC₆₀はサイズが最も小さく、したがって、このC₆₀を化学修飾して得られるメタノフラーーゲンは分子サイズが小さくて解像度に優れ好適である。

【0013】本発明の電子線レジストに用いるメタノフラーーゲンの好ましいものの例としては、構造式

【化4】



で表わされるメタノフラーレン(a)～(h)の中から選ばれるものを挙げることができる。

【0014】次に、本発明のメタノフラーレンから成る電子線レジストを用いてパターンを形成する方法について説明する。まず、基板上にメタノフラーレン薄膜層を設けるが、該基板については特に制限されず、従来リソグラフィー法による微細パターン形成において慣用されているもの、例えばシリコンウェーハをはじめ、ガリウムヒ素ウェーハあるいはこれらの上に窒化ケイ素、アルミニウム、インジウム酸化物、チタン酸化物などの被膜を有するものを用いることができる。

【0015】基板上にメタノフラーレン薄膜層を設けるには、例えば、ラングミュアープロジェット法、スピントコートによる塗布法などを用いることができるが、実用

40 上はスピントコート法が簡便で好ましい。本発明で用いるメタノフラーレンは、クロロホルムなどの適当な有機溶剤に溶解した際の溶解度及び粘度が、一般的にフラーレン溶液より大きいので、スピントコート法による塗布を容易に行うことができる。また、基板への密着性や薄膜の機械的強度も単なるフラーレンよりも大きいという長所を有している。このメタノフラーレン薄膜層の厚さは、通常1～100nmの範囲で選ばれる。

【0016】次に、このようにして基板上に設けられたメタノフラーレン薄膜層に、所定のパターン形状に従い、あるいは所定のマスクパターンを通して電子線を照射する。この場合、電子線の照射量は、現像液として使用する有機溶剤の種類により異なり、一概に定めることはできないが、通常20keVの電子線では 1×10^{-3}

C/cm^2 以上、好ましくは $1 \times 10^{-2} C/cm^2$ 以上である。その上限は特に制限はないが、実用上 $10^2 C/cm^2$ 、好ましくは $10 C/cm^2$ 程度である。

【0017】このようにして、電子線を照射したのち、有機溶剤を用いて現像処理する。この有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、メチレンジクロリド、エチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素などの脂肪族ハロゲン化炭化水素、モノクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよいが、現像処理後の未露光部分の残滓が少なく、かつコントラストが良好であるなどの点からモノクロロベンゼン单独が特に好適である。

【0018】メタノフラーレン薄膜層は、電子線の照射を受けると照射部分がグラファイト化するので、前記有機溶剤に対する溶解度が著しく低下する。したがって、この有機溶剤を用いて現像処理すれば、非照射部分が選択的に溶解除去され、照射部分のみが残り、原画に忠実なレジストパターンが形成される。現像処理は、通常従来慣用されている浸せき法によって行われるが、そのほかブラッシュアウト法や吹き付け法なども用いることができる。

【0019】このようにして形成されたレジストパターンは、グラファイト化しているため、イオン照射に対するスパッタ率が低い上、塩素やフッ素を含むプラズマに対しても化学的耐性が高く、耐ドライエッティング性に優れていることから、このレジストパターンをマスクとして、基板を高精度にエッティング加工することができる。基板のエッティング処理としては、ドライエッティング処理が有利であり、特に電子サイクロトロン共鳴型（ECR）エッティング装置を使用するドライエッティング処理が好適である。このようにして、アスペクト比の高い微細パターンが高解像度で、かつ容易に形成される。

【0020】

【発明の効果】本発明の電子線レジストはメタノフラーレンからなるものであって、耐ドライエッティング性、解像度及び感度に優れる上、スピンドルコート法により基板上に薄膜層の形成が可能であって、ナノメーター・オーダーの繊細加工に好適に用いられる。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0022】実施例1

前記した側鎖に酸素原子を含むメタノフラーレン（a） $17.5 mg$ をクロロホルム $1 ml$ に溶解し、この溶液をシリコン基板上にスピンドルコート法により $600 \sim 1400 rpm$ の回転速度で、 100 秒間塗布し、乾燥したのち膜厚を測定した。回転速度と膜厚との関係を図1に

10

10

グラフで示す。この図から分かるように、回転速度を制御することにより、 $50 \sim 120 nm$ の厚さの膜が得られた。

【0023】また、濃度 $4.5 \sim 18 mg/ml$ のメタノフラーレン（a）のクロロホルム溶液を調製し、シリコン基板上にスピンドルコート法により $600 rpm$ 、 100 秒間の条件で塗布し、乾燥したのち膜厚を測定した。図2に濃度と膜厚との関係をグラフで示す。この図から分かるように、濃度が薄いほど膜厚が薄くなる。

【0024】次に、メタノフラーレン（a） $17.5 mg$ をクロロホルム $1 ml$ に溶解し、この溶液を $1000 rpm$ の回転速度で 30 秒間、シリコン基板上にスピンドルコートしたのち、乾燥し、厚さ約 $100 nm$ の膜を形成した。この膜に、 $20 keV$ の電子線を $10^{-4} \sim 10^{-1} C/cm^2$ 照射したのち、モノクロロベンゼン中に 1 分間浸漬して現像処理し、さらにイソプロピルアルコールで 10 秒間リーン処理した。図3に電子線照射量と残膜厚との関係をグラフで示す。この際、未照射部分は完全に溶解除去されている。

20

【0025】図3から明らかなように、 $1 \times 10^{-3} C/cm^2$ 以上の電子線を照射すると、モノクロロベンゼンに溶解しにくくなることが分かる。すなわち、メタノフラーレン（a）は、 $1 \times 10^{-3} C/cm^2$ の感度をもつ。これらはフラーレンC₆₀レジストの感度の約 10 倍の感度である。

【0026】実施例2

スピンドルコート法によりシリコン基板上に形成したメタノフラーレン（a）からなる厚さ $75 nm$ の膜に、 $20 keV$ の電子線を $100 \times 150 \mu m$ の所定の領域に、 $3 \times 10^{-4} \sim 4.4 \times 10^{-3} C/cm^2$ 照射量で照射したのち、モノクロロベンゼンで 1 分間現像処理後、イソプロピルアルコールで 10 秒間リーン処理した。残膜厚さを表1の（a）に示す。

30

【0027】次に、この残ったレジスト膜のパターンをマスクとし、基板を電子サイクロトロン共鳴プラズマエッティング（ECRエッティング）装置にて、エッティングガスSF₆、圧力 3×10^{-4} Torr、マイクロ波： $2.45 GHz$ 、電力 $250 W$ 、基板印加高周波電力 $40 W$ 、エッティング時間 10 分の条件でエッティング処理した。シリコン基板は、このエッティング処理で $1.7 \mu m$ 削れ、レジスト膜も完全に削り取られた。この際、マスクにより形成されたシリコンパターンの高さを表1の（b）に、この値から算出したシリコンに対するメタノフラーレン（a）のエッティングの耐性比を表1の（c）に示す。この表から分かるように、 5 倍以上の耐性が得られる。

40

【0028】なお、比較のため、比較的耐ドライエッティング性の高いレジストとして知られているノボラック系レジストの1つであるSAL601（シップレイ社製）を、スピンドルコート法によりシリコン基板上に塗布し、厚

50

11

さ300 nmのレジスト膜を形成したのち、これに20 keVの電子線 $2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 照射し、現像処理した。次いで、これを上記と同様の条件でエッチング処理を行い、SAL601のシリコンに対するエッチング耐性比を求めたところ、3であった。

【0029】したがって、メタノフラーレン(a)レジ*

	照射量 (C/cm^2)	
	0.004365	0.002183
(a)膜厚(nm)	71.4	65.4
(b)シリコンパターンの高さ(nm)	408.5	345.2
(c)エッチング耐性比	5.72	5.28

【0031】実施例3

実施例1と同様にして、シリコン基板上にメタノフラー
レン(a)をスピニコート法により塗布、乾燥して、厚
さ70 nmのレジスト膜を形成し、これに20 keVの
電子線でドット列を $1 \times 10^{-13} \text{C}/\text{ドット}$ の照射量で
描画した。次いで、モノクロロベンゼンで1分間現像処
理したのち、イソプロピルアルコールで10秒間リンス
処理したところ、直径20 nmのドットの列からなるレ
ジストパターンが形成された。

【0032】次に、この試料を電子サイクロトロン共鳴型(ECR)エッチング装置内に入れ、上記レジストバ
ターンをマスクとしてドライエッチング処理(試料温度
-130°C、エッチングガスSF₆、圧力 $2 \times 10^{-4} \text{Torr}$ 、マイクロ波: 2.45 GHz、電力250 W、
試料に13.56 MHzの高周波40 Wを印加)を1分間行った。この結果、直径20 nm、高さ160 nmの高アスペクト比のシリコン柱が形成された。

【0033】実施例4

実施例1と同様にして、シリコン基板上にメタノフラー
レン(a)をスピニコート法により塗布、乾燥して、厚
さ70 nmのレジスト膜を形成し、これに20 keVの
電子線で直線パターンを $4 \text{nC}/\text{cm}$ の照射量で描画した。次いで、モノクロロベンゼンで1分間現像処理したのち、イソプロピルアルコールで10秒間リンス処理したところ、幅20 nmの直線パターンが形成されていた。次に、実施例3と同様にして、上記パターンをマスクとしてECRエッチング処理を行ったところ、幅20 nm、高さ160 nmのシリコンの直線パターンが形成された。

【0034】実施例5

シリコン基板上に、化4で示される構造のメタノフラー
レン(a)～(h)の薄膜をスピニコート法により形成
したのち、これに20 keVの電子線を $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2} \text{C}/\text{cm}^2$ の範囲の照射量で照射し、次いでモノク
ロロベンゼンで1分間現像処理した。電子線照射量と残
膜厚との関係を図4(a)、(b)にプロット図で示す。

【0035】この図から分かるように、中でもメタノフ

*ストは、SAL601よりも高い耐ドライエッティング性
を有することが分かる。このことは、本発明のレジスト
を用いれば、高アスペクト比の微細パターンを作製でき
ることを示す。

【0030】

【表1】

照射量 (C/cm^2)

0.004365 0.002183

71.4 65.4

408.5 345.2

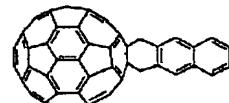
5.72 5.28

ラーレン(b)が感度に優れ、かつコントラストも高い
(グラフの立ち上がりが急である)ので、より高解像度
が期待でき、電子線レジストとしての特性はメタノフ
ラーレン(b)が最も優れていることが分かる。

【0036】比較例

構造式

【化5】



で表わされるフラー_nのディールス・アルダー付
加体を、フッ酸で洗浄したシリコン基板上に真空蒸着に
より、80 nmの厚さに堆積した。次いで、この膜に2
0 keVの電子線を $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{C}/\text{cm}^2$ 照射した
のち、モノクロロベンゼンに1分間浸漬して現像処理
し、さらにイソプロピルアルコールで10秒間リンス処
理した。

【0037】また、フラー_nについても、上記と
同様にして60 nmの厚さに堆積したのち、得られた薄
膜に上記と同様の処理を施した。電子線照射量と残膜厚
との関係を図5にグラフで示す。この際、未照射部分は
完全に溶解除去されている。

【0038】図5から明らかなように、両者とも $1 \times 10^{-2} \text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線を照射するとモノクロロベ
ンゼンに溶解しにくくなる。すなわち、ディールス・ア
ルダー付加体は、レジストとしては、本発明の酸素原子
を側鎖にもつメタノフラー_nとは異なり、フラー_nレジストの感度とほぼ同じ感度であることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において、スピニコート法による各回転速度と膜厚との関係を示すグラフ。

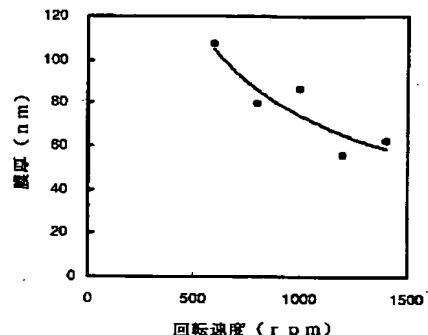
【図2】 実施例1において、各塗布液濃度と膜厚との関係を示すグラフ。

【図3】 実施例1において、各電子線照射量と残膜厚
との関係を示すグラフ。

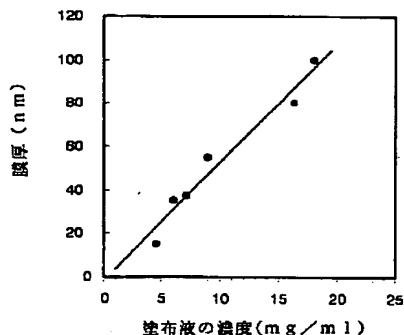
【図4】 実施例5において、各種メタノフラーレンを用いた場合の各電子線照射量と残膜厚との関係を示すプロット図。

* 【図5】 比較例において、フラーレンC₆₀及びそのディールス・アルダー付加体を用いた場合の各電子線照射量と残膜厚との関係を示すグラフ。

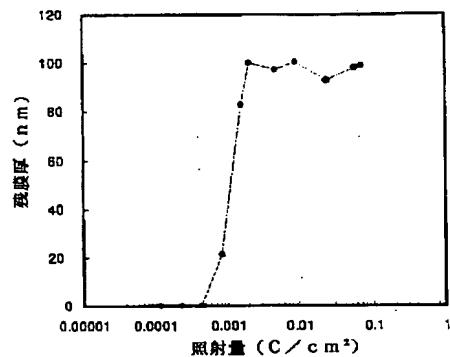
【図1】



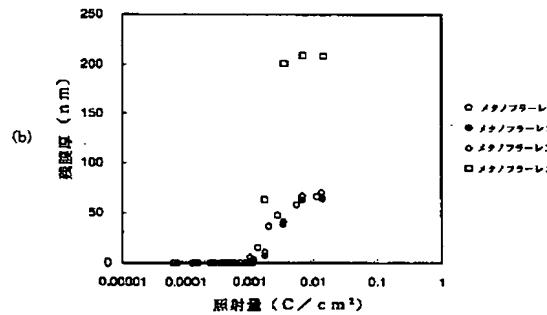
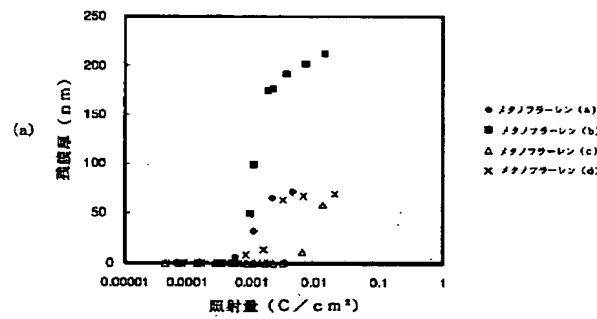
【図2】



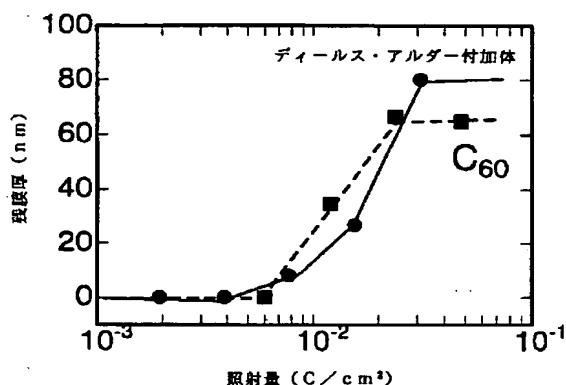
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成11年1月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】電子線レジスト

【特許請求の範囲】

【請求項1】メタノフラーレンから成る電子線レジス

ト。

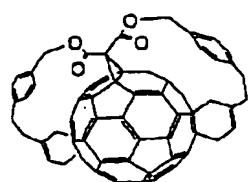
【請求項2】メタノフラーレンが酸素原子を含む有機基を側鎖に有するものである請求項1記載の電子線レジスト。

【請求項3】C₆₀構造を有するメタノフラーレンである請求項1又は2記載の電子線レジスト。

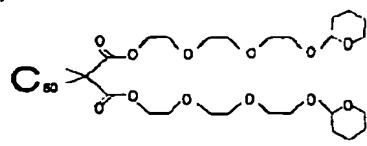
【請求項4】メタノフラーレンが、構造式

【化1】

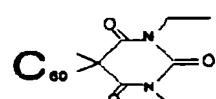
(a)



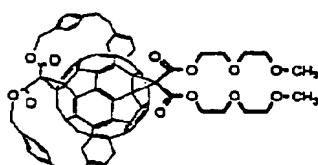
(b)



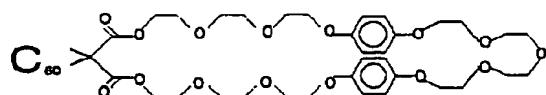
(c)



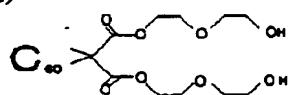
(d)



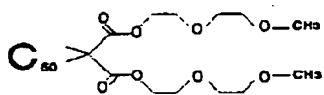
(e)



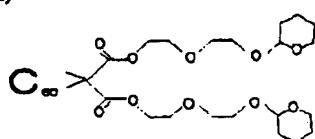
(f)



(g)



(h)



(ただし、式中のC₆₀はメタノフラーレン骨格構造を示す)で表わされるフラーレン誘導体(a)～(h)の中から選ばれるものである請求項1又は2記載の電子線レジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な電子線レジスト、さらに詳しくは、電子線を用いたリソグラフィー法に使用され、耐ドライエッチング性、解像度、感度に優れる上、基板上にスピンドルコート法による薄膜の形成が可能であって、ナノメーター・オーダーの微細加工に好適な電子線レジストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体素子な

どの製造プロセスにおいては、ホトレジストを用いたリソグラフィー法による微細加工がなされている。これは、シリコンウェーハなどの基板上にホトレジストの薄膜を形成し、これに活性光線を照射して画像形成処理したのち、現像処理して得られたレジストパターンをマスクとして、基板をエッチングする方法である。

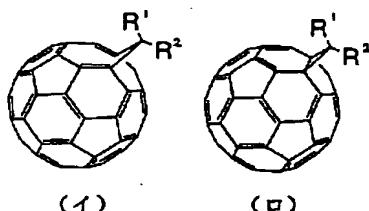
【0003】近年、半導体素子の高集積化が急速に高まり、高い精度の微細加工が要求されるようになってきた。それに伴い、照射に用いられる活性光線も電子線、エキシマレーザー光、X線などが使用され始めている。

【0004】電子線に感応する電子線レジストとしては、従来メタクリル系、ポリスチレン系あるいはノボラック系などの有機高分子電子線レジストが使用されている。しかしながら、例えばポリスチレン系ネガ型有機高

分子電子線レジストにおいては、電子線照射により、レジストに用いられている有機高分子化合物の架橋・重合が起こり、照射部分が現像液に不溶化するという原理によってパターンが形成されるため、この高分子化合物の分子サイズより小さいパターンの形成は不可能である。また電子線の照射により、レジストに用いられているノボラック樹脂のアルカリ溶液に対する溶解度の変化を利用してノボラック系のレジストにおいても、該樹脂の現像液への溶解が分子単位で起こるために、この場合も、上記と同様に使用する高分子化合物の分子サイズより小さいパターンの形成は不可能である。このような高分子化合物の分子サイズは、通常数ナノメーター以上であるため、解像度も数10ナノメーター以上になるのを免れない。また、最近広く使われるようになってきた化学增幅型有機レジストにおいても、感光機構に反応種の拡散を利用しているため、10ナノメーター・オーダーの解像度は達成されておらず、ナノメーター・オーダーの微細加工においては高解像度のレジストの開発が望まれていた。

【0005】一方、電子線による主鎖切断を利用するメタクリル系ポジ型有機レジストにおいては、解像度は必ずしも分子サイズで規定されず、10 nm程度の解像度が実現されているものの、耐ドライエッ칭性が劣るため、パターン描画をしたレジストをそのままマスクとして用いることができず、その結果解像度が不十分となるという欠点があった。

【0006】このような欠点を改善するためには、分子サイズがナノメーター・オーダーの物質であって、電子線感応性を有し、かつ耐ドライエッキング性に優れるものを電子線レジストとして用いることが考えられる。このような物質としては、例えば分子サイズが1nm以下のC₆₀フラーレンが知られている。このC₆₀フラーレンは電子線が照射されると有機溶剤に不溶になるため、高解像度電子線レジストとして用いることができる。しか



(式中のR¹及びR²は有機基であり、それらはたがいに同一であっても異なっていてもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよいし、フラーレンの他の炭素原子と結合していてもよい)のいずれかで表わされる化合物で、フラーレン構造を構成する炭素原子の六員環と五員環のネットワークに1個の炭素原子の架橋を形成させ、その炭素原子に側鎖(R¹、R²)を付加した構造を有するものである。このメタノフラーレンは、上記構造式で示されるように理論上(イ)～(ニ)の4つの

* しながら、このものは、感度が $10^{-2} \text{ C}/\text{cm}^2$ 程度と低く、描画に時間がかかる上、その溶液は一般に粘度が低く、スピンドルコート法などの塗布により、基板上に良質なレジスト膜を形成することが困難なため、真空蒸着のような煩雑な手段を用いなければならないという欠点を有している。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、電子線感応性を有し、耐ドライエッティング性、解像度、感度に優れる上、基板上にスピンドルコート法により薄膜を形成しうる、ナノメーター・オーダーの微細加工に好適な電子線レジストを提供することを目的としてなされたものである。

[0008]

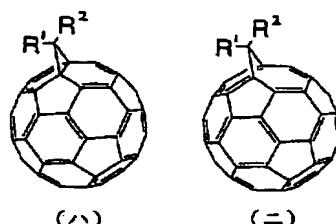
【課題を解決するための手段】本発明者らは、電子線レジストについて鋭意研究を重ねた結果、メタノフラー
ン、特に酸素原子を含む有機基を側鎖に有するメタノフ
ラー-レンは、一般に、分子サイズが1nm程度以下であ
って、有機溶剤に可溶であるが、これに電子線を照射す
ると有機溶剤に不溶になるので、この性質を利用すること
により、高い解像力を有する電子線レジストが得られ
ること、そして、このレジストは耐ドライエッキング
性、感度に優れ、かつ基板上にスピンドルコート法による薄
膜の形成が可能であり、その目的に適合しうることを見
出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った

【0009】すなわち、本発明は、メタノフラーレンから成る電子線レジスト、好ましくは酸素原子を含む有機基を側鎖に有するメタノフラーレンから成る電子線レジストを提供するものである。

[0010]

【発明の実施の形態】本発明の電子線レジストに用いられるメタノフラーレンは、構造式

[化2]

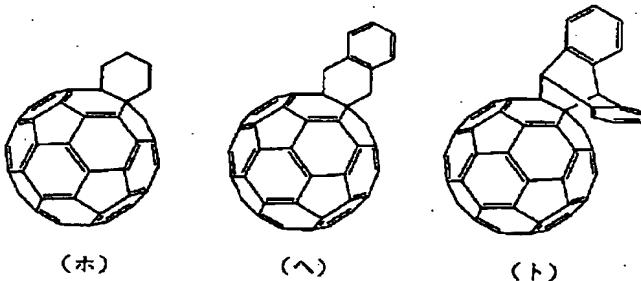


異性体があり、すでに（イ）と（ニ）の構造のものが確認されている。本発明においては、これらの異性体を分離することなく用いることができるるので、その割合については特に制限はない。なお、上記構造式においては、フラー・レンの炭素原子による架橋が1か所の場合について記しているが、この架橋は複数か所あってもよい。また、上記構造式は、1例としてフラー・レンがC₆₀である場合を示しているが、他のフラー・レンの場合も同様である。

【0011】このメタノフラーレンは、例えばトルエン溶液中でフラーレンにシアゾメタンを反応させることなど、公知の様々な方法によって容易に製造することができる。また、メタノフラーレンは、一般に安定であって250°C以下で分解することがない上、有機溶剤に溶解しやすく、溶解度はフラーレンよりも大きい。フラーレン*

*をメタノフラーレン化することにより、フラーレンの球殻が顕著に歪み、電子線に対する感度が向上する。これは、例えば構造式

【化3】

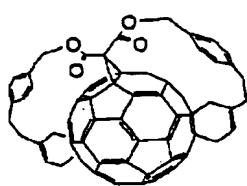


で示される(ホ)、(ヘ)、(ト)のようなディールス・アルダー付加体など、他のフラーレン誘導体にはない特性である。また、このメタノフラーレンにおいて、側鎖の有機基に酸素原子を導入すると、一般に電荷の偏りが増し、感度が向上するので、本発明においては、酸素原子を含む有機基を側鎖に有するメタノフラーレンが電子線レジストとして特に好適である。酸素原子は、炭素原子を置換して、側鎖を形成するという特徴もある。ま

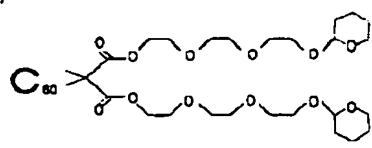
た、フラーレンの中でC₆₀はサイズが最も小さく、したがって、このC₆₀構造を有するメタノフラーレンは分子サイズが小さくて解像度に優れ好適である。

【0012】本発明の電子線レジストに用いるメタノフラーレンの好ましいものの例としては、構造式
【化4】

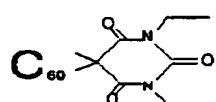
(a)



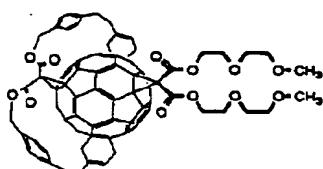
(b)



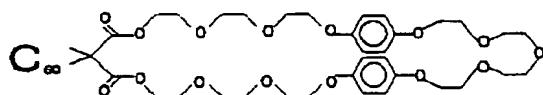
(c)



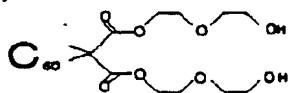
(d)



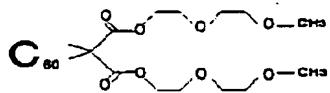
(e)



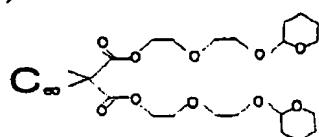
(f)



(g)



(h)



(ただし、式中のC₆₀はメタノフラーレン骨格構造を示す)で表わされるメタノフラーレン(a)～(h)の中から選ばれるものを挙げることができる。

【0013】次に、本発明のメタノフラーレンから成る電子線レジストを用いてパターンを形成する方法について説明する。まず、基板上にメタノフラーレン薄膜層を設けるが、該基板については特に制限されず、従来リソグラフィー法による微細パターン形成において慣用されているもの、例えばシリコンウェーハをはじめ、ガリウムヒ素ウェーハあるいはこれらの上に窒化ケイ素、アルミニウム、インジウム酸化物、チタン酸化物などの被膜を有するものを用いることができる。

【0014】基板上にメタノフラーレン薄膜層を設けるには、例えば、ラングミュアープロジェット法、スピン

コートによる塗布法などを用いることができるが、実用上はスピニコート法が簡便で好ましい。本発明で用いるメタノフラーレンは、クロロホルムなどの適当な有機溶剤に溶解した際の溶解度及び粘度が、一般的にフラーレン溶液より大きいので、スピニコート法による塗布を容易に行うことができる。また、基板への密着性や薄膜の機械的強度も単なるフラーレンよりも大きいという長所を有している。このメタノフラーレン薄膜層の厚さは、通常1～100nmの範囲で選ばれる。

【0015】次に、このようにして基板上に設けられたメタノフラーレン薄膜層に、所定のパターン形状に従い、あるいは所定のマスクパターンを通して電子線を照射する。この場合、電子線の照射量は、現像液として使用する有機溶剤の種類により異なり、一概に定めること

はできないが、通常 20 keV の電子線では $1 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$ 以上である。その上限は特に制限はないが、実用上 10^2 C/cm^2 、好ましくは 10 C/cm^2 程度である。

【0016】このようにして、電子線を照射したのち、有機溶剤を用いて現像処理する。この有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、メチレンジクロリド、エチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素などの脂肪族ハロゲン化炭化水素、モノクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよいが、現像処理後の未露光部分の残渣が少なく、かつコントラストが良好であるなどの点からモノクロロベンゼン単独が特に好適である。

【0017】メタノフラーーゲン薄膜層は、電子線の照射を受けると照射部分がグラファイト化するので、前記有機溶剤に対する溶解度が著しく低下する。したがって、この有機溶剤を用いて現像処理すれば、非照射部分が選択的に溶解除去され、照射部分のみが残り、原画に忠実なレジストパターンが形成される。現像処理は、通常従来慣用されている浸せき法によって行われるが、そのほかブラッシュアウト法や吹き付け法なども用いることができる。

【0018】このようにして形成されたレジストパターンは、グラファイト化しているため、イオン照射に対するスバッタ率が低い上、塩素やフッ素を含むプラズマに対しても化学的耐性が高く、耐ドライエッティング性に優れていることから、このレジストパターンをマスクとして、基板を高精度にエッティング加工することができる。基板のエッティング処理としては、ドライエッティング処理が有利であり、特に電子サイクロトロン共鳴型（ECR）エッティング装置を使用するドライエッティング処理が好適である。このようにして、アスペクト比の高い微細パターンが高解像度で、かつ容易に形成される。

【0019】

【発明の効果】本発明の電子線レジストはメタノフラーーゲンからなるものであって、耐ドライエッティング性、解像度及び感度に優れる上、スピンドルコート法により基板上に薄膜層の形成が可能であって、ナノメーター・オーダーの繊細加工に好適に用いられる。

【0020】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0021】実施例1

前記した一般式（a）で示されるメタノフラーーゲン〔以下メタノフラーーゲン（a）という〕 17.5 mg をクロロホルム 1 ml に溶解し、この溶液をシリコン基板上にスピンドルコート法により $600 \sim 1400 \text{ rpm}$ の回転速

度で、 100 秒間塗布し、乾燥したのち膜厚を測定した。回転速度と膜厚との関係を図1にグラフで示す。この図から分かるように、回転速度を制御することにより、 $50 \sim 120 \text{ nm}$ の厚さの膜が得られた。

【0022】また、濃度 $4.5 \sim 18 \text{ mg/ml}$ のメタノフラーーゲン（a）のクロロホルム溶液を調製し、シリコン基板上にスピンドルコート法により 600 rpm 、 100 秒間の条件で塗布し、乾燥したのち膜厚を測定した。図2に濃度と膜厚との関係をグラフで示す。この図から分かるように、濃度が薄いほど膜厚が薄くなる。

【0023】次に、メタノフラーーゲン（a） 17.5 mg をクロロホルム 1 ml に溶解し、この溶液を 1000 rpm の回転速度で 30 秒間、シリコン基板上にスピンドルコートしたのち、乾燥し、厚さ約 100 nm の膜を形成した。この膜に、 20 keV の電子線を $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ C/cm}^2$ 照射したのち、モノクロロベンゼン中に 1 分間浸漬して現像処理し、さらにイソプロピルアルコールで 10 秒間リーン処理した。図3に電子線照射量と残膜厚との関係をグラフで示す。この際、未照射部分は完全に溶解除去されている。

【0024】図3から明らかなように、 $1 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ 以上の電子線を照射すると、モノクロロベンゼンに溶解しにくくなることが分かる。すなわち、メタノフラーーゲン（a）は、 $1 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ の感度をもつ。これらはフラーーゲン C。₆ レジストの感度の約 10 倍の感度である。

【0025】実施例2

スピンドルコート法によりシリコン基板上に形成したメタノフラーーゲン（a）からなる厚さ 75 nm の膜に、 20 keV の電子線を $100 \times 150 \mu\text{m}$ の所定の領域に、 $3 \times 10^{-4} \sim 4.4 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ 照射量で照射したのち、モノクロロベンゼンで 1 分間現像処理後、イソプロピルアルコールで 10 秒間リーン処理した。残膜厚さを表1の（1）に示す。

【0026】次に、この残ったレジスト膜のパターンをマスクとし、基板を電子サイクロトロン共鳴プラズマエッティング（ECRエッティング）装置にて、エッティングガス SF₆、圧力 $3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、マイクロ波： 2.45 GHz 、電力 250 W 、基板印加高周波電力 40 W 、エッティング時間 10 分の条件でエッティング処理した。シリコン基板は、このエッティング処理で $1.7 \mu\text{m}$ 削れ、レジスト膜も完全に削り取られた。この際、マスクにより形成されたシリコンパターンの高さを表1の（2）に、この値から算出したシリコンに対するメタノフラーーゲン（a）のエッティングの耐性比を表1の（3）に示す。この表から分かるように、5倍以上の耐性が得られる。

【0027】なお、比較のため、比較的耐ドライエッティング性の高いレジストとして知られているノボラック系レジストの1つである SAL601（シップレイ社製）

を、スピニコート法によりシリコン基板上に塗布し、厚さ300 nmのレジスト膜を形成したのち、これに20 keVの電子線 $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 照射し、現像処理した。次いで、これを上記と同様の条件でエッティング処を行なう、SAL601のシリコンに対するエッティング耐性比を求めたところ、3であった。

【0028】したがって、メタノフラーレン(a)レジ*

	照射量 (C/cm^2)	
	0.004365	0.002183
(1)残膜厚(nm)	71.4	65.4
(2)シリコンバターンの高さ(nm)	408.5	345.2
(3)エッティング耐性比	5.72	5.28

【0030】実施例3

実施例1と同様にして、シリコン基板上にメタノフラーレン(a)をスピニコート法により塗布、乾燥して、厚さ70 nmのレジスト膜を形成し、これに20 keVの電子線でドット列を $1 \times 10^{-1}\text{C}/\text{ドット}$ の照射量で描画した。次いで、モノクロロベンゼンで1分間現像処理したのち、イソプロピルアルコールで10秒間リンス処理したところ、直径20 nmのドットの列からなるレジストバターンが形成された。

【0031】次に、この試料を電子サイクロトロン共鳴型(ECR)エッティング装置内に入れ、上記レジストバターンをマスクとしてドライエッティング処理(試料温度 -130°C 、エッティングガスSF₆、圧力 $2 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 、マイクロ波: 2.45 GHz、電力250 W、試料に13.56 MHzの高周波40 Wを印加)を1分間行った。この結果、直径20 nm、高さ160 nmの高アスペクト比のシリコン柱が形成された。

【0032】実施例4

実施例1と同様にして、シリコン基板上にメタノフラーレン(a)をスピニコート法により塗布、乾燥して、厚さ70 nmのレジスト膜を形成し、これに20 keVの電子線で直線バターンを $4 \text{nC}/\text{cm}$ の照射量で描画した。次いで、モノクロロベンゼンで1分間現像処理したのち、イソプロピルアルコールで10秒間リンス処理したところ、幅20 nmの直線バターンが形成されていた。次に、実施例3と同様にして、上記バターンをマスクとしてECRエッティング処理を行なったところ、幅20 nm、高さ160 nmのシリコンの直線バターンが形成された。

【0033】実施例5

シリコン基板上に、化4で示される構造のメタノフラーレン(a)～(h)の薄膜をスピニコート法により形成したのち、これに20 keVの電子線を $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲の照射量で照射し、次いでモノクロロベンゼンで1分間現像処理した。電子線照射量と残膜厚との関係を図4(1)、(2)にプロット図で示す。

*ストは、SAL601よりも高い耐ドライエッティング性を有することが分かる。このことは、本発明のレジストを用いれば、高アスペクト比の微細バターンを作製できることを示す。

【0029】

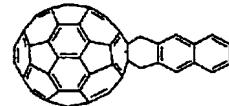
【表1】

【0034】この図から分かるように、中でもメタノフラーレン(b)が感度に優れ、かつコントラストも高い(グラフの立ち上がりが急である)ので、より高解像度が期待でき、電子線レジストとしての特性はメタノフラーレン(b)が最も優れていることが分かる。

【0035】比較例

構造式

【化5】



で表わされるフラーレンC₆₀のディールス・アルダー付加体を、フッ酸で洗浄したシリコン基板上に真空蒸着により、80 nmの厚さに堆積した。次いで、この膜に20 keVの電子線を $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{C}/\text{cm}^2$ 照射したのち、モノクロロベンゼンに1分間浸漬して現像処理し、さらにイソプロピルアルコールで10秒間リンス処理した。

【0036】また、フラーレンC₆₀についても、上記と同様にして60 nmの厚さに堆積したのち、得られた薄膜に上記と同様の処理を施した。電子線照射量と残膜厚との関係を図5にグラフで示す。この際、未照射部分は完全に溶解除去されている。

【0037】図5から明らかなように、両者とも $1 \times 10^{-2}\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線を照射するとモノクロロベンゼンに溶解しにくくなる。すなわち、ディールス・アルダー付加体は、レジストとしては、本発明の酸素原子を側鎖にもつメタノフラーレンとは異なり、フラーレンC₆₀レジストの感度とほぼ同じ感度であることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において、スピニコート法による各回転速度と膜厚との関係を示すグラフ。

【図2】 実施例1において、各塗布液濃度と膜厚との関係を示すグラフ。

【図3】 実施例1において、各電子線照射量と残膜厚との関係を示すグラフ。

【図4】 実施例5において、各種メタノフラーレンを用いた場合の各電子線照射量と残膜厚との関係を示すプロット図。

【図5】 比較例において、フラーレンC₆₀及びそのディールス・アルダー付加体を用いた場合の各電子線照射量と残膜厚との関係を示すグラフ。

【手続補正2】

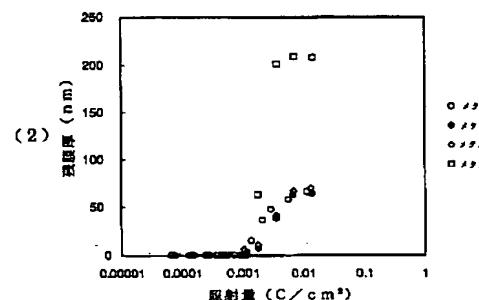
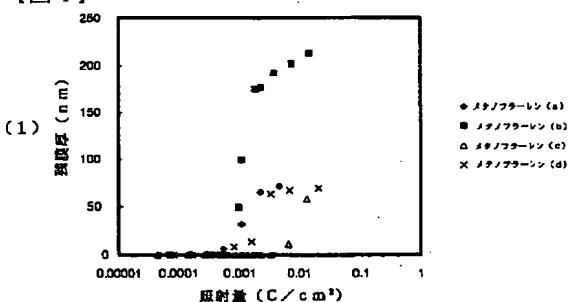
【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図4

【補正方法】 変更

【補正内容】

【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 597134902

E d g e b a s t o n B i r m i n g h a
m B15 2 T T United Kin
gdom

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 阿形 明 (外1名
)

(72)発明者 金山 敏彦

茨城県土浦市西根西1丁目6-22

(72)発明者 多田 哲也

茨城県つくば市松代4-26-410-103

(72)発明者 リチャード エドワード バーマー
イギリス、ウエスト ミッドランズ ディ
ーワイ8 2エックスダブリュー、スタワ
ーブリッジ、ハグレイ、ブレイク レイ
ン、ディフリン (番地なし)

(72)発明者 アレグザンダー フィリップ グレアム
ロビンソン
イギリス、ハンブシャー エスピ-11 7
エスピ-、アンドバー、アナ バリー、バ
リー ミード 26

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.